



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 43 05 001 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
C 07 C 19/045
C 07 C 17/156
B 01 J 8/24

21 Aktenzeichen: P 43 05 001.8
22 Anmeldetag: 18. 2. 93
43 Offenlegungstag: 25. 8. 94

DE 43 05 001 A 1

71 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Krumböck, Reinhard, Dipl.-Ing. (TU), 8269
Burgkirchen, DE; Eichler, Jürgen, Dipl.-Ing. (FH),
8261 Kastl, DE; Kühn, Wenzel, Dr., 8269 Burgkirchen,
DE; Wild, Thomas, Dr., 8269 Burgkirchen, DE;
Stöger, Manfred, 8269 Burgkirchen, DE

54 Vorrichtung zur Oxichlorierung

57 Die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff zu 1,2-Dichlorethan (Oxichlorierung) verläuft mit hohen Ausbeuten, wenn die reaktiven Komponenten Ethylen und Sauerstoff im Kreuzstrom in das Katalysator-Fließbett eingeleitet werden und einem der in das Fließbett austretenden Gasströme eine horizontale Komponente aufgeprägt wird. Vorteilhaft wird hierbei dafür gesorgt, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinandertreffen und nicht eine benachbarte Gaseinleitungsvorrichtung treffen.

DE 43 05 001 A 1

Unter "Oxichlorierung" wird die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas verstanden, wobei 1,2-Dichlorethan (EDC) entsteht. Als Chlorwasserstoff wird hierbei üblicherweise der bei der thermischen Spaltung von EDC zu Vinylchlorid anfallende Chlorwasserstoff genutzt.

Für die Oxichlorierung werden unter anderem Katalysatoren eingesetzt, die auf staubfeinen Träger n wie Aluminiumoxid Metallhalogenide, vorzugsweise Kupferchlorid, enthalten. Die Katalysatorteilchen haben hierbei einen mittleren Durchmesser von etwa 50 µm und bilden ein Fließbett aus, das entweder nur von den Reaktionsgasströmen, gegebenenfalls mit Inertgasanteilen, oder zusätzlich von einem Kreislaufgasstrom getragen wird. Bei diesem Verfahren wird die Reaktionswärme im Fließbett verteilt und an Kühlflächen abgeführt, wodurch eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Fließbettreaktor erreicht wird. Hierbei müssen die Katalysatorteilchen eine hohe Abriebfestigkeit besitzen. Diese Eigenschaft wird im wesentlichen durch das Trägermaterial gegeben, wofür neben dem bereits genannten Aluminiumoxid auch Kieselsäure, Kieselgur oder Bimsstein eingesetzt werden. Bei ungenügender Abriebfestigkeit werden die Katalysatorteilchen zerrieben, insbesondere durch die Gasstrahlen der Gaseinleitungsanordnung, und der so auftretende Katalysatorträgerstaub wird vom aufwärtsgerichteten Gasstrom aus dem Oxichlorierungsreaktor ausgetragen. Hierdurch wird nicht nur ein Katalysatorverlust bewirkt, sondern auch eine erhöhte Abrasion in der Apparatur erzeugt.

Die Verwendung eines abriebfesten Trägermaterials bringt andererseits einen verstärkten Verschleiß der Gaseinleitvorrichtungen mit sich, der zu deren häufigem Auswechseln führt, was einen erheblichen Aufwand und zusätzliche Kosten durch die Produktionsunterbrechung bedeutet.

Neben der erforderlichen Abwägung zwischen der Stabilität der Katalysatorteilchen und der dadurch bedingten Abrasion muß auch noch darauf geachtet werden, daß die Katalysatorteilchen nicht agglomerieren, da hierdurch bedingte Verklumpungen zur Störung des Fließbettes führen. Die Folgen wären eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Fließbett mit entsprechend ungünstiger Reaktionsführung sowie gegebenenfalls Verstopfungen an Engstellen in der Apparatur, beispielsweise in Zyklonen zur Staubabscheidung oberhalb des Fließbettes oder in Fallrohren zur Rückführung des Staubes aus diesen Zyklonen in das Fließbett. Diese Verklumpungsneigung hängt neben der Beschaffenheit des Katalysators und seiner Verteilung auf dem Katalysatorträger insbesondere von der Konzentration der Reaktionsgase im Fließbett ab.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Oxichlorierung, die gekennzeichnet ist durch eine verbesserte Einleitung mindestens eines der umzusetzenden gasförmigen Reaktionsteilnehmer, wobei mindestens einer der Reaktionsteilnehmer so geführt wird, daß der Gasstrahl eine horizontale Komponente (quer zur im gesamten Fließbett nach oben führenden Strömungsrichtung) aufweist. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht durch ihre Formgebung eine Schonung der Reaktoreinbauten und daraus resultierende lange Standzeiten, vermeidet weitestgehend durch ihre günstige Gasverteilung die Verklumpung im Katalysatorfließbett und er-

laubt eine so günstige Reaktionsführung, daß durch Unterdrückung der Bildung von Nebenprodukten und der unerwünschten Verbrennung des Ethylens mit dem Sauerstoff die Ausbeute an EDC deutlich erhöht wird.

Die Verteilung der in das Fließbett eintretenden Gasströme über den gesamten Reaktorquerschnitt erfolgt über Düsen. Insbesondere bei größeren Reaktordurchmessern ist in diesen Düsen ein derart kontrollierter Druckverlust wichtig, daß die Gasmengen der zuströmenden Reaktanten an jeder Stelle des Querschnittes möglichst gleichgehalten werden. Die Geschwindigkeiten in den Düsen sind zur Aufrechterhaltung des genannten Druckverlustes notwendigerweise so hoch, daß in kurzer Zeit ein hoher Materialabtrag an diesen Düsen stattfindet, wenn sich im Gasstrom Trägerstaub befindet, der seinerseits im scharfen Gasstrahl am Düsenaustritt zerrieben wird. Diese Erscheinung tritt insbesondere bei einfachen Lochböden, bei perforierten Rohren und bei Düsen auf, die am Ende von Gaszuleitungsrohren angeordnet sind.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Oxichlorierung ist gekennzeichnet durch

- einen Reaktor (1),
- eine untere Begrenzung (2) für einen Fließbett-Katalysator (3),
- eine Gaseinleitung (Verteilerrohr) (4), die Düsen (5) enthält,
- wobei die Düsen (5) in Rohre (6) münden, die dem austretenden Gasstrom eine horizontale Komponente in der Strömungsrichtung verleihen, vorzugsweise indem am Ende der Rohre (6) Ablenkvorrichtungen (7) mit Austrittsöffnungen (8) angeordnet sind, und
- eine Gaseinleitung (9) unterhalb der Begrenzung (2).

Eine besondere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist gekennzeichnet durch Rohre (10), die durch die Begrenzung (2) hindurchgeführt sind, in denen Düsen (11) unterhalb der Begrenzung (2), aber oberhalb dem unteren Ende von (10) angeordnet sind.

Die Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Reaktor mit der vorstehend beschriebenen besonderen Ausgestaltung der Rohre (6) im Querschnitt, die in Fig. 2 im Detail dargestellt ist.

Die Fig. 3 zeigt einen entsprechenden Reaktor, bei dem die horizontale Komponente in der Gasströmungsrichtung durch vor oder hinter der Zeichenebene liegende Enden der Rohre (6) verliehen wird, wie sie beispielsweise im Detail in der Fig. 4 dargestellt ist.

Die Umlenkvorrichtung (7) kann als plane Platte oder gewölbt ausgeführt sein, beispielsweise kegelförmig, so daß die Gasstrahlen schräg nach unten umgelenkt werden. Zweckmäßig werden die Rohre (6) selbst oder die Austrittsöffnungen (8) benachbarter Rohre (6) so angeordnet, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinandertreffen und/oder nicht ein benachbartes Rohr (6) treffen.

Die Gaseinleitung (9) kann — wie in Fig. 1 und 3 dargestellt — ein auf den — vorzugsweise gewölbt ausgeführten — Reaktorboden gerichtetes Rohr sein. Diese Ausführungsform ist jedoch nicht erfindungswesentlich. Die Gaseinleitung kann auch in anderer Form erfolgen, beispielsweise indem die Gaseinleitung (9) durch den Reaktorboden lotrecht hindurchgeführt und durch eine Umlenkvorrichtung, beispielsweise eine Prallplatte, im unteren Reaktorteil verteilt wird. In jedem Fall ist

dafür zu sorgen, daß die Reaktionskomponente(n), die durch (9) eingeführt wird beziehungsweise werden, möglichst gleichmäßig durch den Anströmboden (2) in das Fließbett (3) gelangen. Bevorzugt ist eine Vorrichtung, wie sie in der Fig. 1 und 3 dargestellt ist.

Die Anordnung der Düsen (11) in den Rohren (10) erfolgt zweckmäßig anhand einfacher Vorversuche. Bevorzugt ist eine Anordnung unterhalb der halben Höhe der Rohre (10).

Es ist nicht zweckmäßig, die Rohre (10) über die Begrenzung (2) hinaus in den Fließbett-Raum zu verlängern, da hierdurch keine bessere Gasverteilung erreicht wird und eine erhöhte Erosion auftreten kann. Bei einer Anordnung der Düsen (11) gemäß Fig. 1 und 3 bildet der Teil des Rohres (10) unterhalb der Düse (11) eine Einlaufstrecke, welche zur Ausrichtung und Vergleichmäßigung der Strömung beiträgt.

Die Dimensionierung der Düsen (5) im Rohr (4) sowie die Länge der Rohre (6) werden so aufeinander abgestimmt, daß der dadurch bewirkte Druckabfall eine gleichmäßige Verteilung des Gases über den Querschnitt des Reaktors (1) gewährleistet. Diese Dimensionierung ist im Einzelfall anhand einfacher Berechnungen leicht zu ermitteln.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann die Oxichlorierungsreaktion aufgrund der herabgesetzten Abrasion beziehungsweise Erosion mit langen Standzeiten laufen. Insbesondere in der bevorzugten Ausführungsform gemäß Fig. 1 und 3 mit den Rohren (10) und den darin angeordneten Düsen (11) kann die Reaktion auch sehr sicher geführt werden. Dadurch, daß die durch die untere Begrenzung (2) eintretende Komponente zunächst eine Mischzone mit dem Katalysator (3) ausbildet, bevor sie mit der Komponente beziehungsweise mit den Komponenten, die durch das Verteilerrohr (4) eingeführt wird beziehungsweise werden, in Kontakt tritt, können Explosionen sicher verhindert werden. Wird also beispielsweise durch (9) das Ethylen eingeführt, so bildet es oberhalb von (2) zunächst mit dem Katalysator-Fließbett (3) eine Mischungszone aus, bevor es in Kontakt mit dem durch (4) eingeleiteten Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gas in Berührung kommt. In diesen Fällen kann der Chlorwasserstoff jeweils einer der beiden Komponenten oder auch beiden zugemischt werden. Andererseits kann man durch (9) den Sauerstoff oder das sauerstoffhaltige Gas, gegebenenfalls im Gemisch mit Chlorwasserstoff, einleiten, wobei wieder oberhalb von (2) zunächst eine Mischungszone mit dem Katalysator im Fließbett (3) ausgebildet wird, bevor ein Kontakt mit der weiteren Mischungszone möglich ist, die durch die aus (6) beziehungsweise (8) austretenden Gasstrahlen gebildet wird.

In jedem der genannten Fälle kann in an sich bekannter Weise — zweckmäßig durch das Einleitungsrohr (9) — ein Inertgas oder Kreislaufgas zudosiert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, das Inertgas, ein Kreislaufgas oder beispielsweise den Chlorwasserstoff als separate Komponente über eigene Einleitungsrichtungen dem Reaktor (1) zuzuführen.

Durch die erfindungsgemäße besonders günstige Einleitung der Gase in das Katalysatorfließbett werden sehr gleichmäßige Reaktionsbedingungen über das gesamte Fließbett gewährleistet und dadurch höhere Ausbeuten erzielt.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Es wird eine Apparatur gemäß Fig. 1 und 2 verwendet.

In ein Reaktorgefäß (1) von 0,5 m Durchmesser und 24 m Höhe werden die auf 160°C vorgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet: Eine Mischung aus 190,5 kg/h Chlorwasserstoff (HCl) und 45,2 kg/h Sauerstoff (O₂) strömt durch die Leitung (4) über die Düsen (5) in die Verteilerrohre (6). Von dort gelangt dieses Gasgemisch über die Öffnungen (8) in das Katalysatorbett. Die Prallplatten (7) bewirken dabei eine Umlenkung dieses Gasstromes in die Horizontale. Die Öffnungen (8) sind am Umfang der Verteilerrohre so angeordnet, daß der aus den Öffnungen (8) austretende Gasstrom im Fließbett keine Abrasion an den darin befindlichen Einrichtungen hervorruft. Die Energie dieser Gasstrahlen verwirbelt also im Fließbett und bewirkt dort eine innige Vermischung der Gase mit dem Katalysator. 75,9 kg/h Ethylen (C₂H₄) fließen über die Leitung (9) und die Rohre (10) mit den Düsen (11) durch den Verteilerboden (2). Im Reaktorgefäß (1) befindet sich als Katalysator Kupfer(II)chlorid auf einem Aluminiumoxid-Träger in der Form einer Fließbettschüttung (3). In dieses Fließbett werden die obengenannten Reaktanden eingeführt. Zur Fluidisierung des Fließbettes strömt zusätzlich ein Kreisgasstrom von 280 kg/h über die Leitung (9) und die Rohre (10) durch den Verteilerboden (2) von unten in das Reaktorgefäß (1).

Im Fließbett werden die Reaktanden über den Reaktorquerschnitt verteilt und es bilden sich Mischungszone zwischen den einzelnen Reaktanden und dem Katalysator. Die Reaktanden strömen im Reaktor von unten nach oben. Auf diesem Weg treffen sie aufeinander und reagieren unter Mitwirkung des vorhandenen Katalysators zu EDC und Wasser. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 kJ/mol wird über das Fließbett (3) an die Kühlturbine (12) abgeführt, in der Wasser bei 183°C verdampft. Die Reaktionstemperatur beträgt 225°C bei einem Überdruck von 3 bar im Reaktor.

Der Gasstrom am Reaktorkopf, bestehend aus den Reaktionsprodukten und dem Kreisgas, verläßt das Reaktionsgefäß (1) über zwei Zyklone zur weiteren Verarbeitung. Die beiden in Reihe geschalteten Zyklone dienen zur Abscheidung des mitgerissenen Katalysatorstaubes aus dem Gasstrom am Reaktorkopf oberhalb des Katalysator-Fließbettes.

Die Verteilerrohre zur Einleitung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff sind am unteren Ende der Kühlturbinen (12) angeordnet. Hier beginnt beim Zusammentreffen aller bereits mit Katalysator gemischten Reaktanden die Oxichlorierungsreaktion, und die dabei entstehende Wärme kann ab hier über die Kühlturbinen (12) abgeführt werden. Auf diese Weise wird ausgeschlossen, daß höhere Temperaturen im Fließbett unterhalb der Kühlturbine (12) auftreten, wenn dort bereits die Reaktion begonnen hat. Eine gleichmäßige Temperaturverteilung im ganzen Reaktor wirkt sich günstig auf die Ethylenausnutzung und damit die EDC-Ausbeute aus.

Beispiel 2

Es wird eine Apparatur gemäß Fig. 3 und 4 verwendet.

In ein Reaktorgefäß (1) von 2,8 m Durchmesser und 26 m Höhe werden die auf 160°C vorgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet: eine Mischung aus

2525 kg/h Ethylen (C_2H_4) und 6230 kg/h Chlorwasserstoff (HCl) über die Leitungen (4) mit den Düsen (5) und über die Verteilerrohre (6). 9400 kg/h Luft werden über die Leitung (9) durch die Rohre (10) mit den Düsen (11) und den Verteilerboden (2) in das Fließbett (3) geführt. Im Reaktorgefäß (1) befindet sich der Katalysator Kupfer(II)chlorid auf einem Aluminiumoxid-Träger in der Form einer Fließbettschüttung (3). In dieses Fließbett werden die obengenannten Reaktanden eingeführt. Der Gasstrom der Reaktanden und der im Luftstrom enthaltene Stickstoffanteil bewirken eine Fluidisierung des Fließbettes. In diesem Fließbett werden die Reaktanden über den Reaktorquerschnitt verteilt und es bilden sich Mischungszonen aus dem Chlorwasserstoff-Ethylen-Gemisch und dem Katalysator (3).

Die Reaktanden strömen im Reaktor (1) von unten nach oben. Auf diesem Weg treffen Chlorwasserstoff und Ethylen mit der Luft zusammen und reagieren unter der Mitwirkung des Katalysators zu EDC und Wasser. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 kJ/mol wird über das Fließbett (3) an die Kühlschlange (12) abgeführt, in der Wasser bei 189 °C verdampft. Die Reaktionstemperatur beträgt 226 °C bei einem Überdruck von 3,2 bar im Reaktor. Der Gasstrom am Reaktorkopf, bestehend aus den Reaktionsprodukten und dem Stickstoff, verläßt das Reaktionsgefäß (1) über drei Zykclone und eine Leitung zur weiteren Verarbeitung. Die drei in Reihe geschalteten Zykclone dienen zur Abscheidung des mitgerissenen Katalysatorstaubes aus dem Gasstrom am Reaktorkopf oberhalb des Katalysator-Fließbettes.

Die unter einem Winkel von 45° zur Lotrechten nach unten gerichteten Verteilerrohre (6) zur Einbringung des Chlorwasserstoff-Ethylen-Gemisches bewirken eine gute Verteilung dieses Gasgemisches über den Reaktorquerschnitt ohne nennenswerte Erosion durch das Gas-Katalysator-Gemisch an den Verteilerrohren (6) oder am Verteilerboden (2). Zu diesem Zweck sind die Verteilerrohre (6) so über den Querschnitt des Reaktors verteilt und gegeneinander versetzt angeordnet, daß der aus den Verteilerrohren (6) austretende Gasstrom im Fließbett keine Abrasion an den darin befindlichen Einrichtungen hervorruft. Die Energie dieser Gasstrahlen verwirbelt also im Fließbett und bewirkt dort eine innige Vermischung der Gase mit dem Katalysator. Daraus resultieren längere Laufzeiten des Reaktors zwischen zwei Abststellungen. Während bei herkömmlichen Gasverteilern diese Erosion die Standzeiten auf durchschnittlich sechs Monate begrenzte, ergeben sich mit der Vorrichtung nach Fig. 3 und 4 Standzeiten von mehr als fünf Jahren.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Oxichlorierung, gekennzeichnet durch

- einen Reaktor (1),
- eine untere Begrenzung (2) für einen Fließbett-Katalysator (3),
- eine Gaseinleitung (Verteilerrohr) (4), die Düsen (5) enthält,
- wobei die Düsen (5) in Rohre (6) münden, die dem austretenden Gasstrom eine horizontale Komponente in der Strömungsrichtung verleihen, und
- eine Gaseinleitung (9) unterhalb der Begrenzung (2).

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß am Ende der Rohre (6) Ablenkvorrichtungen (7) mit Austrittsöffnungen (8) angeordnet sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) schräg nach oben oder in horizontale Richtung oder schräg nach unten zeigen und diese Rohre (6) frei im Katalysatorbett (3) enden.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) beziehungsweise die Austrittsöffnungen (8) benachbarter Rohre (6) so angeordnet sind, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinandertreffen und/oder nicht ein benachbartes Rohr (6) treffen.

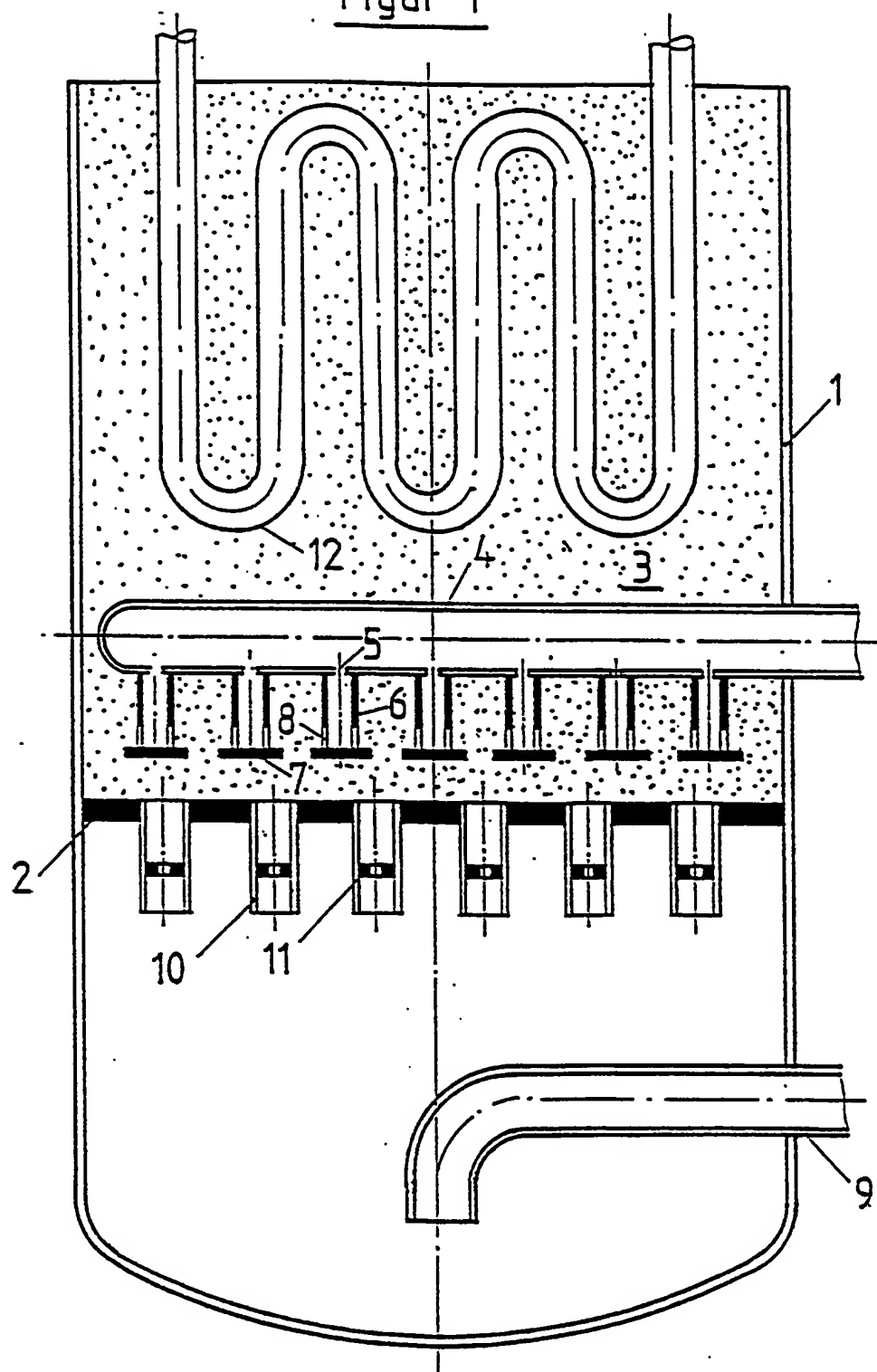
5. Vorrichtung, vorzugsweise nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Begrenzung (2) hindurchgeführte Rohre (10), in denen Düsen (11) unterhalb der Begrenzung (2), aber oberhalb dem unteren Ende von (10) angeordnet sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (11) unterhalb der halben Länge der Rohre (10) angebracht sind.

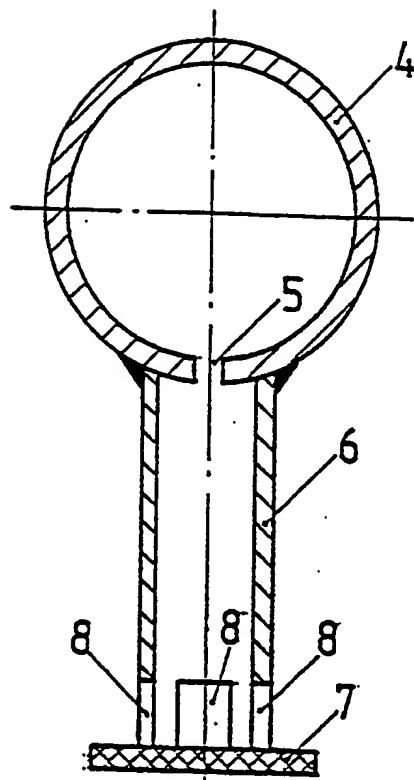
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (11) in der Entfernung von etwa eines Durchmessers der Rohre (10) vom unteren Ende der Rohre (10) angebracht sind.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

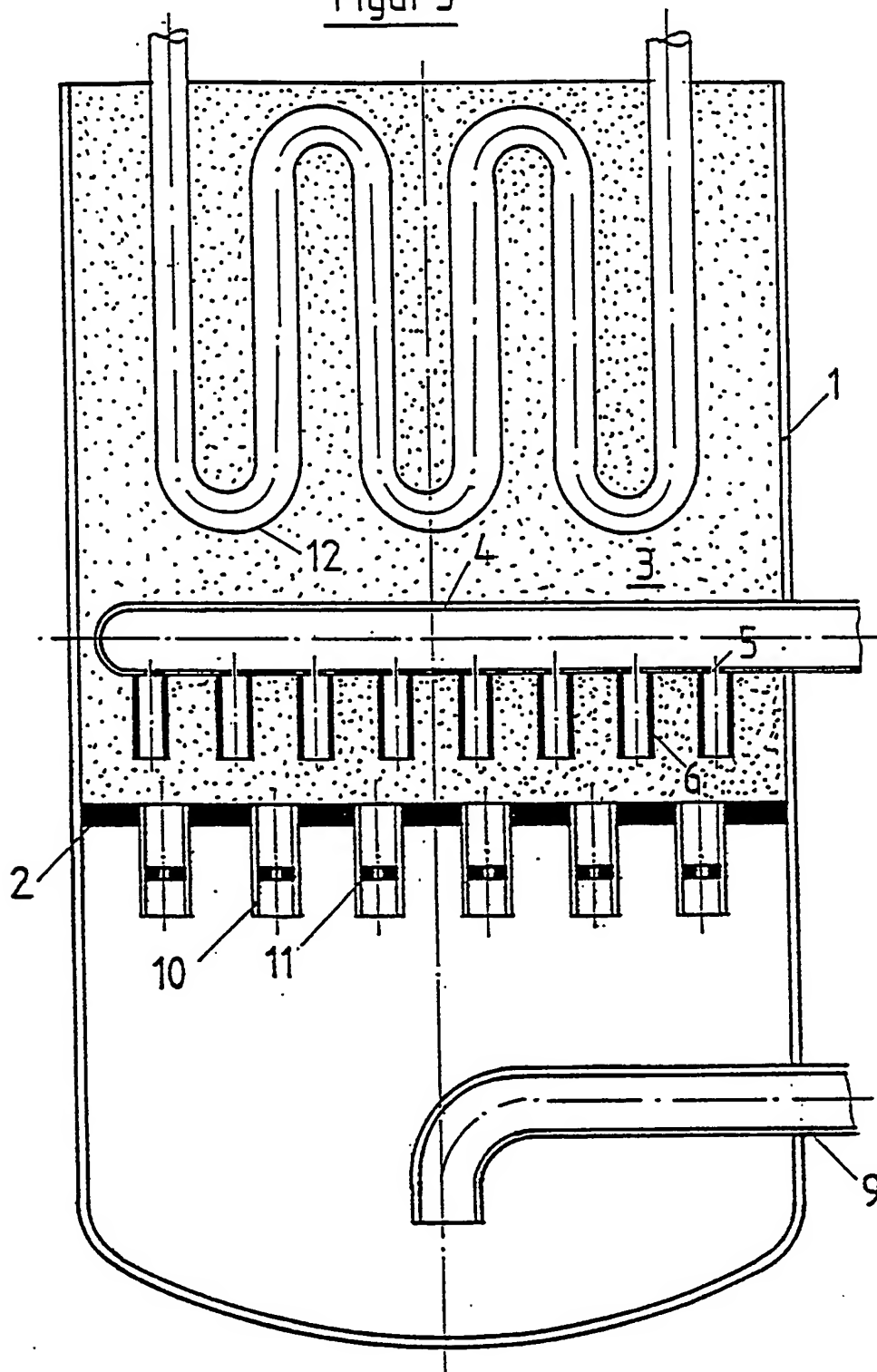
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

